

aThis Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

B38

2/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003872715

WPI Acc No: 1984-018246/198404

XRAM Acc No: C84-007719

Macrocyclic ester cpd. used as musk perfume - prepd. by depolymerising and cyclising linear ester condensate by adding corresp. glycol or oligo-ester

Patent Assignee: NISSO YUKA KOGYO KK (NISS-N)

Inventor: KANAZAWA M; KITAMURA S; SHIOZAKI M; TOBITA T

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

DE 3225431 A 19840112 DE 3225431 A 19820707 198404 B

GB 2123405 A 19840201 GB 8220061 A 19820709 198405

FR 2530628 A 19840127 FR 8212666 A 19820720 198409

GB 2123405 B 19851106 198545

CH 654304 A 19860214 198612

DE 3225431 C 19870305 198709

US 4803288 A 19890207 US 87136437 A 19871217 198908

Priority Applications (No Type Date): DE 3225431 A 19820707; FR 8212666 A 19820720; GB 8220061 A 19820709; US 87136437 A 19871217

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3225431 A 27

Abstract (Basic): GB 2123405 A

A process for producing a macrocyclic ester compound comprising the steps of adding at least one of glycol and oligo-ester compound having the general formula (I) to a reaction system containing a linear ester compound having the general repeated unit formula (II) at an optional reaction stage so as to obtain a macrocyclic ester compound having the general formula (III) wherein R and R' both denote a hydrogen atom or one denotes a hydrogen atom and the other a methyl group or ethyl group, l is a positive integer in the range of 6 to 14, m is a positive integer indicating an average condensation degree in a range of zero to 20 or less, and R'' denotes a hydroxy group or a group having the formula (IV) wherein R''' denotes a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms.

DE 3225431 A

Prepn. of ester cpds. of formula (III) (where R and R' each is H or one of R and R' is H and the other is Me or Et; and l is integer 6-14) comprises adding a glycol and/or an oligo-ester cpd. having formula HO-CHR-CHR'-(-OOC-(CH₂)_l-COOCHR'-CHR-)m-R" (I) (where m is positive no. 0-20 indicating the average degree of condensn.; R" is OH or a gp. of formula -OOC-(CH₂)_l-COOR" and R" is H or 1-3C alkyl) to a reaction system contg. a linear ester cpd. contg. repeat units of formula -(-OCHR-CHR'-OOC-(CH₂)_l-CO-)- (II), at an opt. moment during the reaction.

(III) are used in the prepn. of musk perfumes, e.g. ethylene brassylate. The use of the depolymerisation and cyclisation reactor is increased. Crosslinking reactions, leading to increases in viscosity which stop stirring and the formation of (III), are prevented. (II) can

be prepd. continuously in high yields.

0/0

Title Terms: MACROCYCLE; ESTER; COMPOUND; MUSK; PERFUME; PREPARATION; DE;
POLYMERISE; CYCLISING; LINEAR; ESTER; CONDENSATE; ADD; CORRESPOND; GLYCOL
; OLIGO; ESTER

Derwent Class: A23; A97; D23; E13

International Patent Class (Additional): A61K-007/46; C07D-321/00

File Segment: CPI



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 654 304 A5

⑤① Int. Cl. 4: C07D 321/00

// A 61 K 7/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 4211/82

㉔ Anmeldungsdatum: 09.07.1982

㉔ Patent erteilt: 14.02.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 14.02.1986

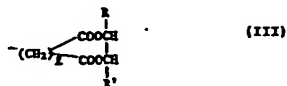
㉗ Inhaber:
Nisso Petrochemical Industry Co., Ltd.,
Chuo-ku/Tokyo (JP)

㉗ Erfinder:
Kitamura, Satoshi, Ichihara-shi/Chiba-ken (JP)
Tobita, Takashi, Ichihara-shi/Chiba-ken (JP)
Kanazawa, Motoki, Chiba-shi/Chiba-ken (JP)
Shiozaki, Masahiro,
Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)

㉗ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

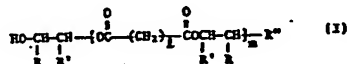
⑤④ Verfahren zur Herstellung von macrocyclischen Ester-Verbindungen.

⑤⑦ Es werden macrocyclische Ester-Verbindungen der allgemeinen Formel III



worin R und R' jeweils Wasserstoff bedeuten oder einer der Reste R oder R' Wasserstoff und der andere Rest Methyl oder Ethyl bedeutet und l eine positive ganze Zahl von 6 bis 14 ist, hergestellt.

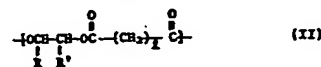
Diese Verbindungen werden erhalten, indem man eine Glykol- und/oder Oligo-ester-Verbindung der Formel



worin m eine ganze Zahl ist und 0 bis 20 beträgt und R'' eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin R'' H oder C₁-C₃-Alkyl ist, zu einem Reaktionssystem hinzugibt, welches eine lineare Ester-Verbindung mit sich wiederholenden Einheiten der Formel



enthält.

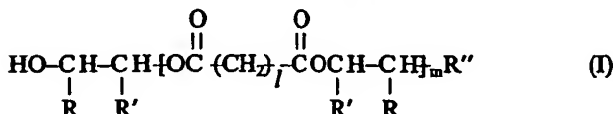
Die erhaltenen macrocyclischen Ester können als Moschus-Parfum verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

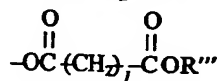
1. Verfahren zur Herstellung einer macrocyclischen Ester-Verbindung der allgemeinen Formel III



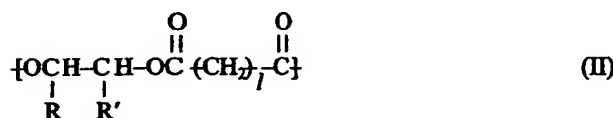
worin R und R' jeweils Wasserstoff bedeuten oder einer der Reste R oder R' Wasserstoff und der andere Rest Methyl oder Ethyl bedeutet und l eine positive ganze Zahl von 6 bis 14 ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Glykol- und/oder eine Oligo-ester-Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R, R' und l weiter oben definiert sind, m den Kondensationsgrad angibt, der eine ganze Zahl ist und 0 bis 20 beträgt und R'' eine Hydroxy-Gruppe oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin l weiter oben definiert ist und R''' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl bedeutet, zu einem Reaktionssystem hinzugeb, welches eine lineare Ester-Verbindung mit sich wiederholenden Einheiten der Formel



enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formeln III, I und II beide Reste R und R' Wasserstoff bedeuten oder dass einer der Reste R oder R' Wasserstoff bedeutet und der andere Rest Methyl oder Ethyl ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formeln III, I und II beide Reste R und R' Wasserstoff bedeuten und l eine positive ganze Zahl von 6 bis 11 ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von macrocyclischen Ester-Verbindungen, welche als Moschus-Parfum verwendet werden können.

Macrocyclische Ester-Verbindungen auf der Basis von Ethylen-brassylat haben Moschus-ähnlichen, wohlriechenden Geruch und sind als Moschus-Parfum verwendbar. Es ist gut bekannt, dass diese Verbindungen derart erhalten werden, dass die entsprechende aliphatische Dicarbonsäure oder deren Alkylester mit Alkylen-glykol umgesetzt wird, oder andererseits wird die genannte aliphatische Dicarbonsäure direkt mit Alkylenoxid zu einem linearen Polyester umgesetzt und anschliessend wird der genannte Polyester zu monomeren Einheiten depolymerisiert, welche gleichzeitig cyclisieren. Die obige Cyclisationsreaktion, gefolgt von der thermischen De-

polymerisation ist gewöhnlich durch Heizen unter reduziertem Druck in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt worden.

Entsprechend der verschiedenen herkömmlichen, weiter oben genannten Techniken ist diese Cyclisationsreaktion ferner noch von weiteren Polykondensationen des genannten linearen Polyesters und von intermolekularen Vernetzungsreaktionen im Reaktionssystem begleitet. Konsequenterweise wird die Viskosität des Reaktionsmediums derart erhöht, dass dessen Bewegung sehr schwierig ist und dessen thermische Leitfähigkeit erniedrigt wird. Daraus resultiert, dass die Ausbeute abnimmt und Qualitätsveränderungen der macrocyclischen Ester-Verbindung verursacht werden, und zudem wird ein Zersetzungsgas erzeugt, so dass der Geruch und die Farbe der macrocyclischen Ester-Verbindung, die aus dem Reaktionssystem abdestilliert wird, verschlechtert werden. Diese verschiedenen Mängel seien von diesen herkömmlichen Verfahren erwähnt.

Bei einem Verfahren zur Behebung vieler der oben erwähnten Mängel wird die Zugabe eines inerten Mediums, das einen hohen Siedepunkt hat, zum Reaktionssystem beschrieben, um die Viskosität zu erniedrigen; siehe japanische Anmeldung Nr. 81875/1980, japanische Anmeldung Nr. 56681/1978 und japanische Anmeldung Nr. 51472/1981.

Das genannte Medium, das praktisch für das oben erwähnte Verfahren anwendbar ist, ist flüssiges Paraffin oder festes Paraffin. Es ist gut bekannt, dass dieses Medium den genannten linearen Polyester nicht lösen kann, und daher hat dieses Medium nur den Effekt des Dispergierens des hochviskosen Polyesters im Medium, welches eine etwas geringere Viskosität hat. Konsequenterweise koagulierte in einigen Fällen der genannte Polyester in Form grosser Blöcke, und weil ferner eine grosse Menge an genanntem Medium verwendet wird, wird die Arbeitsleistung des Reaktors extrem herabgesetzt. Weil ferner die destillierte macrocyclische Ester-Verbindung in genanntem Medium gelöst ist, erfordert dessen Trennung komplizierte Operationen.

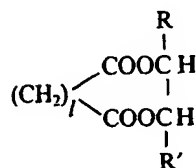
Als ein weiteres Beispiel sei das Verfahren zur Ausführung der Depolymerisation und der Cyclisation in Gegenwart von Polyoxyalkylen-glykol und dessen Derivate, einwertigem Alkohol und dessen Derivate oder monovalenter Fettsäure und deren Derivate, wobei eine der genannten Verbindungen einen hohen Siedepunkt hat, erwähnt, das in der japanischen Anmeldung Nr. 120581/1980 beschrieben ist. Entsprechend diesem Verfahren werden Ether-Bindungen des hinzugegebenen Polyoxyalkylen-glykols zersetzt, und dabei werden verschiedene zersetzte Verbindungen erhalten, oder es werden zersetzte Gase erzeugt, und konsequenterweise fällt das Vakuum zusammen oder die Qualität der macrocyclischen Ester-Verbindung wird herabgesetzt. Der Geruch des einwertigen Alkohols oder der monovalenten Säure oder deren Derivate, die in das Destilat eingemischt worden sind, haben einen geringen Einfluss auf den wohlriechenden Geruch der macrocyclischen Ester-Verbindung, die als Parfum verwendet wird. Diese Phänomene sind als Nachteile in diesen herkömmlichen Verfahren zitiert worden.

Kürzlich wurde ein Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung in der japanischen Patentanmeldung Nr. 7279/1981 vorgeschlagen, das dem erfindungsgemässen Verfahren ähnlich ist, und wobei man als Ausgangsprodukte lineare aliphatische Polyester und die gleichen Oligo-ester mit dem definierten Kondensationsgrad, wie im vorliegenden Verfahren, einsetzt.

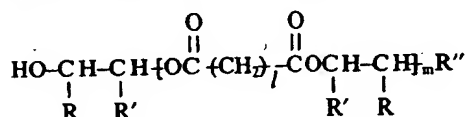
Dann wurde dieses Verfahren näher untersucht und es konnte festgestellt werden, dass man als Ausgangsprodukt nicht nur den genannten Polyester, sondern sogar ein Kondensat, das einen geringen Kondensationsgrad hat und frei von eigenartigen physikalischen Eigenschaften der hochpoly-

meren Verbindung ist, neben dem herkömmlichen aliphatischen Polyester zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung als Ausgangsverbindung einsetzen kann, wobei man die gleiche Art an Oligomer oder die gleiche Art an Glykol zum Reaktionssystem hinzufügt. Da nun die Möglichkeit besteht, die genannten Additive, Monoester, Diester oder Oligo-ester, hergestellt aus dem Glykol und der Dicarbonsäure, als Komponenten für die genannte macrologische Ester-Verbindung und/oder das Glykol als Ausgangsstoffe für die genannte macrocyclische Ester-Verbindung einzusetzen, ohne dass die weiter oben genannten Mängel auftreten, konnte festgestellt werden, dass diese macrocyclische Ester-Verbindung leicht und mit hoher Ausbeute hergestellt werden kann.

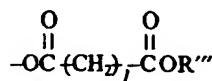
Die vorliegende Erfindung beziehe sich also auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer macrocyclischen Ester-Verbindung der allgemeinen Formel III



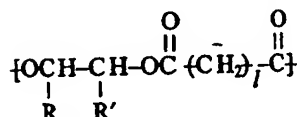
worin R und R' jeweils Wasserstoff bedeuten oder einer der Reste R oder R' Wasserstoff und der andere Rest Methyl oder Ethyl bedeutet und / eine positive ganze Zahl von 6 bis 14 ist, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Glykol- und/oder eine Oligo-ester-Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R, R' und / weiter oben definiert sind, m den Kondensationsgrad angibt, der eine ganze Zahl ist und 0 bis 20 beträgt und R'' eine Hydroxy-Gruppe oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin / weiter oben definiert ist und R''' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl bedeutet, zu einem Reaktionssystem hinzugeb, welches eine lineare Ester-Verbindung mit sich wiederholenden Einheiten der Formel II



enthält.

Wie schon weiter oben erwähnt, können die erfindungsgemäss erhaltenen macrocyclischen Ester-Verbindungen als Moschus-Parfum verwendet werden.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird die lineare Ester-Verbindung durch die allgemeine Formel II dargestellt. Sie kann unter Anwendung herkömmlicher Verfahren für die Herstellung von Polyestern erhalten werden. Beispielsweise wird ein Rohmaterial, d.h. eine Dicarbonsäure der allgemeinen Formel HOOC(CH₂)_lCOOH oder deren Ester, mit

einem Glykol der allgemeinen Formel HO-CH(R)-CH(R')-OH als weiteres Ausgangsmaterial zur Reaktion gebracht, falls notwendig, in Gegenwart eines herkömmlichen Katalysators,

und zwar in der Regel mittels einer Veresterungsreaktion oder mittels einer Umesterungsreaktion, wobei der bis-Glykolester der genannten Dicarbonsäure oder dessen Polykondensat mit einem niedrigen Kondensationsgrad erhalten wird. Weiter kann das bis-Glykol oder das genannte erhaltene Polykondensat mit einem geringen Kondensationsgrad auf eine Temperatur von etwa 270 °C erwärmt werden, falls notwendig, in der Gegenwart eines herkömmlichen Polykondensationskatalysators. Sobald die Reaktion einsetzt, wird das Reaktionssystem gewöhnlich unter reduziertem Druck gehalten und hat schlussendlich vorzugsweise einen Druck von 0,1 bis 50 mm Hg, und wenn die Polykondensation fortschreitet, kann die Ester-Verbindung erhalten werden.

Wie weiter oben angegeben, umfasst die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte lineare Ester-Verbindung Kondensate mit niederem Molekulargewicht, welche nicht die Viskosität oder die Elastizität aufweisen, die Polykondensaten mit höherem Molekulargewicht oder hohem Molekulargewicht eigen ist. Auch weisen diese linearen Ester nicht die oben genannten physikalischen Eigenschaften auf. Der Kondensationsgrad des genannten Kondensates mit niederem Molekulargewicht kann durch die Kombination von Dicarbonsäure und Glykol, die als Ausgangsmaterialien verwendet werden, verändert werden. Vorzugsweise wird das Kondensat mit niederem Molekulargewicht, welches nach der nachfolgend beschriebenen Stufe des Reaktionssystems erhalten wird. Diese Stufe ist gleich der sogenannten ersten Stufe der Polyester-Polykondensation, bei welcher die Reaktionstemperatur innerhalb des Bereiches von 230-260 °C liegt und der Reaktionsdruck innerhalb des Bereiches von 30 bis 50 mm Hg ist.

Als Dicarbonsäuren, die ein Ausgangsmaterial für die Herstellung der linearen Ester-Verbindung sind, können beispielsweise Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonyl-1,9-dicarbonsäure, Decamethylen-1,10-dicarbonsäure (Dodecan-disäure), Undecamethylen-1,11-dicarbonsäure (Brassylsäure) und Thapsiasäure oder ähnliche verwendet werden.

Als Ester der Säure können die Dimethylester und die Diethylester oder ähnliche verwendet werden. Diese sauren Komponenten können alleine oder als Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen eingesetzt werden.

Als Glykol, eine weitere Komponente, die als Ausgangsmaterial bevorzugt verwendet wird, seien beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol und 1,2-Butylenglykol oder ähnliche erwähnt. Die Glykol-Komponenten können alleine oder als Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen eingesetzt werden.

Wie weiter oben erwähnt, wird beim herkömmlichen Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung der Formel III aus der linearen Ester-Verbindung die Polykondensation der linearen Ester-Verbindung beschleunigt, und nachdem sie einen hohen Grad an Polykondensation erreicht hat, wird gewöhnlich ein geeigneter Katalysator für die Depolykondensation und die Cyclisation in das Reaktionssystem hinzugegeben, wobei Depolymerisations- und Cyclisationsreaktionen bevorzugt unter Erwärmung und unter reduziertem Druck ausgeführt werden. So kann die macrocyclische Ester-Verbindung aus dem Reaktionssystem herausdestilliert, gesammelt und hergestellt werden.

Entsprechend dem genannten herkömmlichen Verfahren sind sowohl die Depolymerisations- und die Cyclisationsreaktionen für die Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung und die Polykondensation sich konkurrierende Abläufe, und dadurch wird der Grad der Kondensation des im Reaktor zurückbleibenden Polyesters extrem angehoben. Zusätzlich zu den beiden oben erwähnten Reaktionen erfolgen gewöhnlich Vernetzungsreaktionen des linearen P ly-

esters, und in der Zwischenzeit wird eine Bewegung verunmöglicht, und ferner wird die Bildung der macrocyclischen Ester-Verbindung praktisch gestoppt und weiter tritt die Bildung von anderen Zersetzungsgasen auf.

Andererseits werden, entsprechend dem erfindungsgemässen Verfahren, die Glykol-Verbindung und/oder die Oligo-ester-Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel I, in das Reaktionssystem bei seinem Depolymerisations- und Cyclisationsstadium hinzugegeben, und dabei wird der Grad der Kondensation der linearen Ester-Verbindung im Reaktionssystem nicht über den notwendigen Grad angehoben, so dass das Vernetzungsphänomen nicht vom anfänglichen Reaktionsstadium bis zum Endstadium auftritt und so die macrocyclische Ester-Verbindung konstant erzeugt werden kann.

Als Glykol und/oder Oligo-ester, dargestellt durch die allgemeine Formel I, kann irgendein Glykol verwendet werden, das mit der Säure der allgemeinen Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ reagiert. Als Beispiele seien genannt: Ethylenglykol, Propylenglykol und 1,2-Butylenglykol. Dabei wird ein Rohmaterial der linearen Ester-Verbindung erhalten, worin eine positive ganze Zahl von 6 bis 14 ist. Beispielsweise hat das Oligomer einen durchschnittlichen Kondensationsgrad von 20 oder weniger. Vorzugsweise werden Monoglykolester, bis-Glykolester und Glykolcarboxylate verwendet. Ferner kann ein Glykol oder ein Gemisch von zwei oder mehreren der Reaktionsprodukte des genannten Glykols zusammen mit einer oder mit zwei oder mit mehreren Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird zuerst die lineare Ester-Verbindung in geschmolzenem Zustand gehalten, wobei gerührt wird und wobei ein reduzierter Druck von 50 mmHg oder weniger aufrechterhalten wird, mit oder ohne Katalysator, und wobei das gleiche Glykol als eine Komponente der linearen Ester-Verbindung anfänglich abdestilliert wird. Danach hört die genannte Glykol-Destillation praktisch auf. Nach diesem Stadium, und wenn der Reaktionsdruck allmählich auf 0,1 bis 1,0 mmHg gesenkt worden ist, und wenn die Hinzugabe des Katalysators erfolgt ist, falls dieser nicht im vorgängigen Reaktionsstadium hinzugegeben worden ist, dann destillieren die macrocyclische Ester-Verbindung und der Glykol anfänglich aus dem Reaktionsgemisch heraus. Im Anschluss an die obige Destillation, nach der die Viskosität der linearen Ester-Verbindung beachtlich angehoben worden ist und die Bewegung allmählich schwierig geworden ist, kann die Verbindung der allgemeinen Formel I vorzugsweise kontinuierlich oder diskontinuierlich zum Reaktor hinzugegeben werden, beispielsweise vom Boden her, vorzugsweise in Abhängigkeit zur Destillationsgeschwindigkeit, und dabei werden die macrocyclische Ester-Verbindung und der Glykol gleichzeitig abdestilliert, ohne dass eine weitere Zunahme der Viskosität erfolgt.

Im Falle der Verwendung des Oligo-esters kann die macrocyclische Ester-Verbindung kontinuierlich abdestilliert werden solange die Hinzugabe fortgeführt wird, aber, falls notwendig, kann die Reaktion bei einem beliebigen Stadium beendet werden.

Im erfindungsgemässen Verfahren können alle Arten von herkömmlichen Depolymerisations- und Cyclisierungskatalysatoren für die Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung aus der linearen Ester-Verbindung der allgemeinen Formel II, verwendet werden. Als Beispiele seien angeführt: Bleiverbindungen, einschliesslich Bleinitrat und Bleiborat, Dialkylzinnoxyd, komplexe Katalysatoren, enthaltend eine anorganische Bleiverbindung, wie z.B. Bleicarbonat oder Bleisulfat mit Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Alumi-

umalkoxid, Aluminiumalkoxid alleine, Aluminium-Verbindungen, die einen Carbonatrest haben, Titanalkoxid oder ähnliche. Der Katalysator wird gewöhnlich innerhalb eines Bereiches von 0,1 bis 10 Gew.-% bezüglich der als ein Ausgangsmaterial verwendeten Dicarbonsäure verwendet. Die gesamte Menge dieses Katalysators kann gleichzeitig zum Reaktionssystem gegeben werden, wenn die lineare Ester-Verbindung hinzugegeben wird, bei der Hinzugabe des Glykols oder des Oligo-ester ist dann eine Katalysator-Hinzugabe nicht notwendig. Es kann auch irgendein Teil dieses Katalysators zur linearen Ester-Verbindung hinzugegeben werden, die sich im Reaktionssystem befindet, und der andere Teil kann mit dem Glykol oder mit dem Oligo-ester hinzugegeben werden. Dieser Katalysator kann nämlich ganz oder teilweise während jeder Zeit vom Start der linearen Ester-Verbindungsreaktion bis zum Start der Hinzugabe des Glykols oder des Oligo-esters hinzugegeben werden, oder er kann zur linearen Ester-Verbindung oder zum Glykol oder zum Oligo-ester hinzugegeben werden, wobei beides vorgängig der Hinzugabe zum Reaktor erfolgt. In jedem Falle bewirkt dieser Katalysator den gleichen Effekt für die Depolymerisations- und Cyclisationsreaktion.

Als Beispiele von macrocyclischen Ester-Verbindungen, welche mittels dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden und durch die allgemeine Formel III dargestellt werden, seien gemäss der IUPAC-Nomenklatur folgende Verbindungen genannt:

2,5-Dioxa-1,6-dioxocycloalkan, 3-Methyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalkan, 3,4-Dimethyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalkan, 3-Ethyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalkan und 3,4-Diethyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloalkan, wobei der Ring von 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.

Von diesen Produkten sind die genannten Cycloalkane bevorzugt, welche insbesondere 12 bis 17 Kohlenstoffatom aufweisen, und noch bevorzugter sind die folgenden Produkte:

2,5-Dioxa-1,6-dioxocyclododecan (Ethylen-sebacat), 2,5-Dioxa-1,6-dioxocyclohexadecan (Ethylen-dodecandioat), 2,5-Dioxa-1,6-dioxocycloheptadecan (Ethylen-brassylat), 2,5-Dioxa-1,6-dioxocyclo-eicosan (Ethylen-thapsiat), 3-Methyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocyclohexadecan (Propylen-dodecandioat), 3-Methyl-2,5-dioxa-1,6-dioxocycloheptadecan (Propylen-brassylat) und so weiter.

Durch die Verwendung des Verfahrens gemäss der vorliegenden Erfindung kann die Auslastung des Depolymerisations- und Cyclisationsreaktors beachtlich erhöht werden, und weiter kann, falls notwendig, der obige Reaktionsschritt bei einem beliebigen Stadium beendet werden. Im Fall des Auspumpens des Reaktionsrückstandes wird beispielsweise Alkylenglykol, wie dies weiter oben angegeben ist, hinzugegeben, wobei sich der Rückstand sehr leicht zersetzt und sich im Glykol löst und so leicht ausgepumpt werden kann. Diese Glykol-Lösung enthält gewöhnlich den bis-Glykolester der gleichen Dicarbonsäure, wie die Komponente der linearen Ester-Verbindung der allgemeinen Formel II. Daher kann nach dem Abfiltrieren von unlöslichen Materialien, wie etwa zersetzter Katalysator oder andere Bestandteile, von dieser Glykol-Lösung das obige bis-Glykol in der Lösung wiederholt teilweise oder ganz als lineare Ester-Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel II, verwendet werden.

Auch wenn ein Mechanismus für den bevorzugten Effekt im erfindungsgemässen Verfahren nicht ganz geklärt ist, so entsteht durch die Hinzugabe des Glykols und/oder des Oligo-esters eine Disproportionierungs- oder Depolykondensationsreaktion, und als ein Resultat davon kann die Bewegung leicht bewerkstelligt werden, und die thermische Leitfähigkeit kann verbessert werden, ohne dass der Grad der Polykondensation noch weiter ansteigt, verglichen mit dem herkömm-

lichen Verfahren. Gleichzeitig erfordern die genannte Depolymerisation und die Cyclisation nicht notwendigerweise, dass der Polyester einen genügenden, höheren Kondensationsgrad hat, wie dies vorgängig überlegt wurde. Es wird geschlossen, dass sogar die lineare Ester-Verbindung, die einen sehr geringen Kondensationsgrad hat, ebenfalls sehr leicht für die Depolymerisation und die Cyclisation im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden kann.

Das destillierte Reaktionsprodukt wird gegebenenfalls rektifiziert, und dabei wird die macrocyclische Ester-Verbindung erhalten, die eine sehr hohe Reinheit und den gewünschten, wohlriechenden Geruch hat.

Das Glykol, welches bei der Herstellung der linearen Ester-Verbindung oder bei der Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung oder im Rektifizierungsschritt destilliert worden ist, kann wieder verwendet werden.

Gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird die macrocyclische Ester-Verbindung aus der linearen Ester-Verbindung hergestellt, und dabei kann praktisch jede beliebige Viskosität, verbunden mit einer hohen Ausbeute und einer hohen Effizienz, gezeigt werden.

Mit der Absicht, dem Fachmann ein besseres Verständnis dieser Erfindung zu geben, werden die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele angeführt (alle Teile sind Gewichtsteile).

Beispiel 1

(Verfahren zur Herstellung der linearen Ester-Verbindung)

244 Teile Brassylsäure und 124 Teile Ethylenglykol wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Destillationsturm und einem Rührwerk ausgerüstet war, und die Reaktanten wurden unter Rühren bei umgebendem Druck erwärmt.

Die Reaktionstemperatur wurde im Bereich von 150 °C bis 220 °C während drei Stunden gehalten. Nachdem 35,7 Teile Wasser abdestilliert worden waren, wurde die Reaktionstemperatur auf 230 °C angehoben, und der Druck wurde allmählich auf einen Enddruck von 40 mmHg gesenkt. Die Reaktion wurde unter Erwärmen fortgeführt, und, als insgesamt 48 Teile Ethylenglykol abdestilliert waren, wurde die Reaktion beendet. Die Endtemperatur betrug 245 °C.

Das hergestellte Produkt war ein Kondensat mit niederem Molekulargewicht und es zeigte keine Klebrigkeit im geschmolzenen Stadium.

(Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung)

142 Teile der obigen linearen Ester-Verbindung und 0,2 Teile Dibutylzinnnoxid wurden in einen Reaktor gegeben, der für das Arbeiten bei Niederdruck geeignet ist und mit einem Rührwerk ausgerüstet war. Das Reaktionssystem wurde erwärmt, und der Druck wurde allmählich reduziert.

Bei einer Temperatur von 240 °C und bei einem Druck von 5 mmHg begannen Ethylenglykol und Ethylenbrassylat beachtlich abzudestillieren. Diese Produkte, Ethylenglykol und Ethylenbrassylat, trennten sich im Auffanggefäss in zwei Schichten, wobei die untere Schicht, Ethylenglykol, abgetrennt wurde und kontinuierlich vom Boden des Reaktors in Anteilen der Menge von Ethylenglykol, welches abdestillierte, wieder hinzugegeben wurde.

Während der Zeitspanne dieser Reaktion wurde die Temperatur innerhalb des Bereiches von 260 °C bis 270 °C gehalten, und das Drehmoment bei 100 Umdrehungen pro Minute wurde nahezu im Bereich von 1,5 bis 2,0 kg-cm konstant gehalten.

Diese Reaktion wurde während 8 Stunden fortgeführt, wobei 129 Teile Ethylenbrassylat hergestellt wurden, und die

Ausbeute bezüglich der verwendeten Brassyl-Säure betrug 95,6%.

Vergleichsbeispiel 1

Im weiter oben erwähnten Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung gemäss Beispiel 1 wurde die Hinzugabe des destillierten Ethylenglykols nicht vollständig ausgeführt, und die ähnliche Reaktion wurde fortgeführt, wobei 10 Teile Ethylenbrassylat während einer Stunde abdestilliert wurden. Das Drehmoment bei 100 Umdrehungen pro Minute stieg aber allmählich an und erreichte schlussendlich einen Wert von 9 kg-cm, und anschliessend wurde die Bewegung gestoppt.

Ferner wurde die Reaktion ohne Bewegung während weiteren sieben Stunden fortgeführt, aber das Reaktionsgemisch wurde vernetzt und verfärbte sich und schäumte auf, und nur 5 weitere Teile an Ethylenbrassylat wurden abdestilliert. Die gesamte Ausbeute betrug nur 11,1%, bezogen auf die eingesetzte Brassylsäure.

Beispiel 2

(Verfahren zur Herstellung des Oligomers für die Verwendung bei der Zugabe)

2,440 Teile Brassylsäure und 1,340 Teile Ethylenglykol wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Destillationsturm und einem Rührwerk ausgerüstet war, und diese Reaktanten wurden auf eine Temperatur innerhalb des Bereiches von 150 °C bis 220 °C während zwei Stunden erwärmt, wobei deren Veresterung beschleunigt wurde. Nachdem 355 Teile Wasser abdestilliert waren, wurde die Temperatur auf 230 °C angehoben, und überschüssiges Ethylenglykol wurde abdestilliert, und anschliessend wurde das Oligomer hergestellt. Das durchschnittliche Molekulargewicht des Oligomers wurde als etwa 400 angenommen, aufgrund der Menge an destilliertem Glykol und dessen Hydroxy-Wert.

(Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung).

142 Teile der linearen Ester-Verbindung nach Beispiel 1 und 0,4 Teile Bleinitrat wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Rührwerk ausgerüstet war und für das Hochvakuum brauchbar war. Das Reaktionssystem wurde allmählich erwärmt und unter reduziertem Druck gehalten. Bei einer Temperatur von 240 °C und bei einem Druck von 5 mmHg setzte die Destillation von Ethylenglykol und Ethylenbrassylat beachtlich ein, anschliessend nahm die Viskosität des Reaktionssystems allmählich zu.

In diesem Stadium war das weiter oben erwähnte Oligomer geschmolzen, und es wurde kontinuierlich zum Reaktor aus dessen Boden hinzugegeben, so dass die Menge an Reaktionsgemisch konstant gehalten wurde. Während der Zeitspanne dieser Operation wurde die Reaktionstemperatur innerhalb des Bereiches von 270 °C bis 280 °C gehalten, und der Druck wurde im Bereich von 0,5 bis 2,0 mm Hg gehalten.

Ferner wurde die Viskosität des Reaktionssystems eher niedriger gehalten, verglichen mit der vorgängigen Oligomer-Hinzugabe und dabei wurde Ethylenglykol und Ethylenbrassylat kontinuierlich abdestilliert.

Die Oligomer-Hinzugabe, von ihrem Anfang bis zu ihrem Ende, erforderte 25 Stunden, und nach der Beendigung der Oligomer-Hinzugabe wurde die Reaktion während zwei weiteren Stunden bei der gleichen Temperatur und unter dem gleichen Druck fortgeführt. Anschliessend stieg die Viskosität an, so dass eine Bewegung schwierig wurde, und in diesem Stadium wurde die Reaktion beendet.

Die destillierte Menge an Ethylenbrassylat betrug 2 600 Teile, und die Ausbeute erreichte 96,3%, bezogen auf die verwendete Brassylsäure.

Beispiel 3

(Verfahren zur Herstellung des Oligomers)

2 300 Teile Dodecandi-Säure und 1 300 Teile Ethylenglykol wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Destillationsturm und einem Rührwerk ausgerüstet war, und die Reaktanten wurden auf eine Temperatur innerhalb des Bereiches von 150 °C bis 210 °C während zwei Stunden für die Veresterungsreaktion erwärmt. Nachdem 356 Teile Wasser abdestilliert waren, wurde die innere Temperatur auf 230 °C angehoben, überschüssiges Ethylenglykol wurde abdestilliert und das durchschnittliche Molekulargewicht dieses Oligomers betrug etwa 800.

Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung)

280 Teile des Oligomers wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Rührwerk ausgerüstet war und für Hochvakuum vorgesehen war, und das Reaktionssystem wurde allmählich erwärmt. Nachdem das Oligomer geschmolzen war, wurden 1,0 Teile Titantrabutoxid in das Reaktionssystem unter gleichzeitigem Rühren hinzugegeben, und der Reaktionsdruck wurde allmählich reduziert. Bei einer Temperatur von 240 °C und bei einem Druck unter 5 mmHg begann die Destillation von Ethylenglykol und Ethylendodecandioat beachtlich einzusetzen, und die Viskosität des Reaktionssystems stieg allmählich an.

Bis der Druck einen Wert von 0,7 mmHg erreicht hatte, waren 23 Teile Ethylendodecandioat herausdestilliert worden. Bei diesem Stadium wurde das Umrühren schwierig, so dass die anderen Teile des Oligomers geschmolzen und zum Reaktor von dessen Boden her hinzugegeben wurden. Anschliessend wurden der Druck bei 0,3 bis 0,7 mmHg und die Temperatur bei 280 °C gehalten, und ferner wurde diese Hinzugabe fortgeführt, so dass das Gewicht des Inhaltes konstant blieb.

Die Viskosität des Reaktionssystems war unmittelbar nach der Oligomer-Hinzugabe eher erniedrigt, verglichen mit jener vor der Hinzugabe. Die erforderliche Zeit für die Oligomer-Hinzugabe betrug 14 Stunden.

Nach Beendigung dieser Hinzugabe wurde der Druck auf den Umgebungsdruck eingestellt, die Reaktion wurde sofort beendet, und es wurden 2 260 Teile an Ethylendodecandioat erhalten.

Die Temperatur wurde auf 220 °C erniedrigt, und 200 Teile Ethylenglykol und 2 Teile Natriumcarbonat wurden hinzugegeben. Das Erwärmen wurde bei weniger als der Rückflusstemperatur während drei Stunden fortgeführt, und die zurückbleibende Ester-Verbindung im Reaktor wurde zersetzt und aufgelöst. Anschliessend wurde eine kleine Menge an unlöslichem Rückstand abfiltriert, und dabei wurde eine Ethylenglykol-Lösung erhalten, die 284 Teile bis-Hydroxyethylester der Dodecandicarbonsäure enthielt.

Die Ausbeute an Ethylendodecandioat, berechnet bezüglich der Säurekomponente des genannten bis-Esters, betrug 97,0%, in bezug auf die verwendete Dodecandicarbonsäure.

Beispiel 4

1,0 Teile Titantrabutoxid wurden zu einer Ethylenglykol-Lösung gegeben, die 284 Teile bis-Hydroxyethylester der Dodecandicarbonsäure gemäss Beispiel 3 enthielt. Anschliessend wurde das gleiche Reaktionsverfahren wiederholt, welches beim Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung in Beispiel 1 erwähnt war, und dabei wurden 220 Teile Ethylendodecandioat erhalten, und die Ausbeute betrug 95,4%, bezogen auf die verwendete Säurekomponente.

Vergleichsbeispiel 2

Der gefärbte, vernetzte Rückstand, welcher im Reaktor

6

nach der Reaktion des Vergleichsbeispiels 1 zurückblieb, wurde etwas abgekühlt und 100 Teile Ethylenglykol und 1,0 Teile Natriumcarbonat wurden in den Reaktor bei einer Temperatur von 210 °C gegeben. Dabei wurde der genannte Rückstand allmählich zersetzt, und nach vier Stunden wurde eine Ethylenglykol-Lösung erhalten, die eine grosse Menge an unlöslichem Material enthielt. Das unlösliche Material wurde abfiltriert, und es wurde eine Ethylenglykol-Lösung erhalten, die 136 Teile an bis-Hydroxyethylester der Brassylsäure enthielt.

Zu dieser Ethylenglykol-Lösung wurden 0,2 Teile Dibutylzinnoxid hinzugegeben, und die gleiche Reaktion wurde ausgeführt, wie sie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, und dabei wurden 7,6 Teile Ethylenglykol-Lösung erhalten. Die Ausbeute betrug 6,9%, bezogen auf die verwendete Brassylsäure.

Beispiel 5

(Verfahren zur Herstellung des Oligomers)

1 010 Teile Sebacinsäure und 620 Teile Ethylenglykol wurden verwendet, und das gleiche Verfahren zur Herstellung des Oligomers, wie in Beispiel 3, wurde durchgeführt, wobei das Oligomer erhalten wurde. Das durchschnittliche Molekulargewicht des Oligomers betrug etwa 500.

Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung

230 Teile des genannten Oligomers wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Rührwerk ausgerüstet war und für Hochvakuum eingerichtet war, das Reaktionssystem wurde allmählich erwärmt und 0,5 Teile Titantrabutoxid wurden hinzugegeben. Unter Rühren wurde der Druck allmählich reduziert, und bei einer Temperatur von 240 °C und bei einem Druck von 4 mmHg begann die Destillation von Ethylenglykol und Ethylensebacat beachtlich einzusetzen.

Zur gleichen Zeit begann die Viskosität anzusteigen, der Rest des weiter oben genannten Oligomers wurde geschmolzen und kontinuierlich zum Reaktor von dessen Boden her während fünf Stunden unter reduziertem Druck hinzugegeben, so dass die Menge konstant gehalten wurde. Während der Zeitspanne der Reaktion wurde der Druck bei 0,3 bis 0,7 mmHg, und die Temperatur wurde bei 280 °C gehalten.

Nach der beendeten Hinzugabe wurde die gleiche Temperatur und der gleiche Druck während zwei weiteren Stunden aufrechterhalten, und etwas Ethylensebacat wurde abdestilliert, aber die Viskosität wurde so erhöht, so dass das Rühren unmöglich wurde. Deshalb wurde der Druck auf Umgebungsdruck eingestellt, und die Reaktion wurde gestoppt.

910 Teile Ethylensebacat wurden erhalten, und die Ausbeute, bezogen auf die verwendete Sebacin-Säure betrug 97,3%, entsprechend der gleichen Berechnung, wie sie in Beispiel 3 erwähnt ist.

Der Rückstand, welcher im Reaktor zurückblieb, konnte erneut verwendet werden, wie dies vorgängig beschrieben ist.

Beispiel 6

Verfahren zur Herstellung des Oligomers

1150 Teile Dodecandicarbonsäure, 760 Teile Propylenglykol und 1,5 Teile Titantrabutoxid wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Destillationsturm und mit einem Rührwerk ausgerüstet war. Diese Reaktanten wurden auf eine Temperatur von 150 °C bis 200 °C erwärmt und etwa 36 Teile Wasser wurden abdestilliert. Anschliessend wurde überschüssiges Propylenglykol bei einer Temperatur von 210 °C bis 220 °C abdestilliert, und so wurde das Oligomer erhalten. Das durchschnittliche Molekulargewicht des Oligomers betrug etwa 550.

Verfahren zur Herstellung der macrocyclischen Ester-Verbindung

280 Teile des genannten Oligomers wurden in einen Reaktor gegeben, welcher mit einem Rührwerk ausgerüstet und für das Hochvakuum geeignet war. Die Reaktanten wurden allmählich erwärmt und der Druck wurde unter Rühren allmählich reduziert. Bei einer Temperatur von 240 °C und bei einem Druck unter 3 mmHg begann die Destillation von Propylen-
glyk 1 und Propylendodecandioat beachtlich einzusetzen.

In der Zwischenzeit wurde die Destillation immer noch kontinuierlich ausgeführt. Als die Viskosität allmählich zunahm, die Temperatur auf 260 °C anstieg und der Druck auf einen Bereich von 0,3 bis 0,5 mmHg abfiel, war der gesamte Rest des hergestellten Oligomers geschmolzen, und er wurde kontinuierlich zum Reaktor während 25 Stunden hinzugege-

ben, so dass die Menge des Inhaltes konstant gehalten wurde; dabei wurde kontinuierlich Propylendodecandioat hergestellt.

Nachdem die Hinzugabe beendet war, wurde die Reaktion während einer weiteren Stunde fortgeführt. Das Rühren wurde unmöglich. Dann wurde der Druck auf Umgebungsdruck eingestellt und die Reaktion wurde beendet.

1094 Teile Propylendodecandioat wurden erhalten. Die Ausbeute betrug 98,8%, bezogen auf die verwendete Dodecandisäure, wobei das gleiche Messverfahren wie in Beispiel 3 verwendet wurde und in Betracht gezogen wurde, dass Dodecandisäure im Reaktor zurückblieb.